BEITRÄGE

ZUR

CHEMISCHEN CHARACTERISTIK

DES

HOLZKÖRPERS DER EICHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

K. B. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

VORGELEGT VON

PAUL METZGER

AUS LAUFFEN A. N.

HEILBRONN.

Druck der Schell'schen Buchdruckerei (Kraemer & Schell).

1896.

BEITRÄGE

ZUR

CHEMISCHEN CHARACTERISTIK

DES

HOLZKÖRPERS DER EICHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

K. B. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

VORGELEGT VON

PAUL METZGER

AUS LAUFFEN A. N.

HEILBRONN.

Druck der Schell'schen Buchdruckerei (Kraemer & Schell).

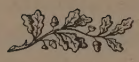
1896.

Meinen

geliebten Schwestern

in Dankbarkeit

gewidmet.



Beiträge

zur

chemischen Charakteristik des Holzkörpers der Eiche.

Eine umfassende Arbeit R. Hartig's[1]) über die Wachsthums-Erscheinungen und die Eigenschaften des Eichenholzes hatte unter anderem ergeben, dass die Substanzmenge des Splintes sich bei ihrer Verwandlung in Kernholz um etwa 6% vermehrt. Diese Substanzzunahme erklärte Hartig aus einer Zufuhr von Material aus dem Splinte und zwar glaubte er, dass es sich hierbei vorzugsweise um Gerbstoffe handele. Auf die Veranlassung von R. Hartig bestimmte fernerhin J. Neger[2]) den Kohlenstoffgehalt von Splint und Kernholz an zahlreichen Proben Eichenholzes. Es zeigte sich, dass der Kohlenstoffgehalt im Splint 47%, im Kernholz 48,5% durchschnittlich beträgt.

Diese Arbeiten Hartig's gaben Veranlassung, den Holzkörper des Eichenholzes einer chemischen Untersuchung zu unterziehen, welche hauptsächlich darauf ausging, Kernholz, Splint und Rinde getrennt in ihren wesentlichen Bestandtheilen an Material von verschiedenem Alter kennen zu lernen. Im besonderen suchte ich folgende Fragen zu beantworten:

1) Welchen Charakter besitzt der in Rinde, Splint und Kernholz vorhandene Gerbstoff? Ist derselbe unverändert oder mehr oder weniger in Umwandlung begriffen in den einzelnen Holztheilen?

---

[1]) Forstl. naturw. Zeitschr. 1894, Heft 1 bis 5.

[2]) Forstl. naturw. Zeitschr. 1894, Heft 1.

2) Sind Fette, Cholesterine oder Cholesterinester, Wachsarten, Bestandtheile des Holzkörpers und welche Zusammensetzung besitzen die Fette?

3) Besteht ein Unterschied zwischen der Cellulose des Splintes und des Kernholzes und jener der Rinde, besonders in Beziehung auf die Hydrolysirung?

Soweit möglich sollte ferner der in den einzelnen Theilen des Holzkörpers vorhandenen Mineralbestandtheile, hauptsächlich des Gehaltes an Phosphorsäure und event. Chlor, sowie der in Wasser löslichen Bestandtheile des Holzes (Stärke, Zuckerarten, organische Säuren und dergl.) gedacht werden. Das zu diesen Untersuchungen nöthige Holz wurde mir in liebenswürdigster Weise von Herrn Professor Dr. Hartig zur Verfügung gestellt. Es entstammte, den Angaben Hartig's zu Folge, 50—60jährigen Eichen, die in zweiwöchentlichen Zwischenräumen in der Zeit vom 2. Mai bis zum 4. Juli 1893 bei Planegg, Forstamt Starnberg, gefällt wurden. Die einzelnen Proben wurden aus mehreren Stammhöhen, nämlich von 1,3; 3,5; 5,7; 7,9; 10,1 und 12,3 Meter, entnommen. Der Kürze wegen habe ich im Folgenden die Fällungszeit mit I bis V und die verschiedenen Höhen mit a bis f (a = 1,3; b = 3,5 Meter etc.) bezeichnet.

ad I. Die Eiche wurde vor Laubausbruch am 2. Mai gefällt. Bei den 1—7jährigen Zweigen waren Holz und Mark mit Stärke gefüllt, Rinde und Siebröhren dagegen fast stärkefrei, was daher rühren mag, dass hier die Stärke schon eine Umwandlung in Zucker zur Ausbildung der Gefässe erfahren hatte. In allen älteren Baumtheilen war der Splint sehr stärkereich.

ad II. Die Fällung der Eiche fand am 17. Mai statt, als die junge Belaubung noch zart war, die Blätter halbe Grösse hatten und die Eiche in Blüthe stand. Die 1—4jähr. Zweige waren völlig stärkeleer in Holz, Mark und Rinde, ebenso auch die 6- und 8jährigen Sprosse, doch zeigte der Markkörper noch viel Stärke. Der 10jährige Stammtheil hatte in den äusseren 6 Splintringen keine Stärke, der innere Splint mit dem Mark war noch voll Stärke; vom 16jährigen Stammtheil nach abwärts war der Splint ebenfalls voll Stärke.

ad III. Bei der am 6. Juni gefällten Eiche waren die neuen Triebe und Blätter völlig ausgewachsen und die ersteren zeigten im Inneren etwas Stärke, während die 1—3jährigen Triebe völlig stärkeleer waren. Der 9jährige Stammtheil besass viel Stärke im Strangparenchym, aber nur Spuren in den Markstrahlen. Der 15jährige Stammtheil führte nur im inneren Splinte viel Stärke, dagegen fanden sich im 21jährigen Stammtheil und bis zum Fusse des Baumes keine Spuren von Stärke.

ad IV. Bei der am 21. Juni gefällten Eiche erwiesen sich die jüngsten 2 Jahrestriebe noch frei von Stärke, der 3jährige Zweigtheil zeigte jedoch im Mark Spuren derselben. Der 4jährige Trieb war ganz voll Stärke mit Ausnahme des jüngsten noch unfertigen Ringes, wie auch im ganzen älteren Stamme der noch unfertige Ring Stärkespuren in der Umgebung der Gefässe führte. Der Splint war in den 4 bis 5 äusseren Ringen voll Stärke, während im inneren Splinte der Stärkegehalt gegen den Kern hin abnahm und in den unteren Theilen im Innensplinte ganz fehlte. In den Siebgefässen des ganzen Stammes fanden sich nur Spuren von Stärke.

ad V. Bei der am 4. Juli gefällten Eiche zeigten auch die jüngeren Zweige sich voll Stärke in Holz und Mark; im ganzen Stamme war der jüngste noch unfertige Ring im inneren Theile und auch der ganze Splintkörper des Baumes voll Stärke. Die Siebgefässe enthielten auf Brusthöhe nur Spuren von Stärke, mit der Höhe steigerte sich jedoch ihr Stärkegehalt und er war im oberen Theil ziemlich gross.

Die vorliegenden Hölzer, welche auf dem Querschnitt sehr deutlich die Grenzen zwischen Rinde, Splint und Kernholz zeigten, konnten mit grosser Leichtigkeit in diese Abtheilungen getrennt werden und wurden zur Untersuchung fein geraspelt.

Ueber die Gerbstoffe der Eichen finden sich in der Literatur folgende Angaben:

Nach Stenhouse[1]) und Eckert[2]) ist die Eichenrindengerbsäure verschieden von der Galläpfelgerbsäure.

Nach Grabowski[3]) enthält sie neben Phlobaphen eine amorphe Gerbsäure, welche das amorphe Eichenroth und einen Fehling'sche Lösung reducirenden Zucker von süssem, zugleich widerlich bitterem Geschmack von der Zusammensetzung $C_{12} H_{18} O_9$ liefert.

Oser[4]) fand in den Eichenblättern auch Ellagsäure und dieselbe Gerbsäure wie in der Rinde.

Johannsen[5]) beobachtete, dass das Gerbstoffgemenge aus den Eichen bei der Spaltung Gallussäure und Pyrogallussäure liefert, woraus er auf die Identität mit Tannin schliesst.

Böttinger's[6]) Ansicht ist, dass der Eichenrindengerbsäure die Zusammensetzung $C_{19} H_{16} O_{10}$, der Eichenholzgerbsäure die von $C_{15} H_{16} O_{11}$ zukommt und dass sich bei ihrer Spaltung Traubenzucker bildet; daneben scheiden sich durch mehrmonatliches Stehen noch Krystalle von Quercit ab, ferner sei das ausgeschiedene Phlobaphen mit Eichenroth $C_{34} H_{26} O_{15}$ identisch.

Nach Etti[7]) ist die Eichengerbsäure kein Glykosid; bei 100° getrocknet entspricht sie der Formel $C_{34} H_{30} O_{17}$ und geht bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das Anhydrid $C_{34} H_{28} O_{16}$ über, das mit Oser's Eichenroth identisch ist; dabei entsteht keine Spur Zucker. Er erklärt sich den Zucker Böttinger's durch eine Verunreinigung der Gerbsäure mit dem ebenfalls darin nachgewiesenen Lävulin oder durch das Vorkommen des beobachteten Zuckers in der Rinde in freiem Zustande.

Löwe[8]) fand, dass die Eichengerbsäure auch kein Glykosid ist und stellte für die bei 100° getrocknete Säure

---

[1]) Annal. Chem. Ph. 45/16.
[2]) Chem. Man. 1864/608.
[3]) Annal. Chem. Ph. 145/1.
[4]) Wiener acad. Ber. 72/165.
[5]) Arch. Pharm. 9/210.
[6]) Annal. chem. Pharm. 202.
[7]) Monatsh. Chem. 1/262.
[8]) Zeitschr. anal. Chem. 20/208.

die Formel $C_{28}H_{30}O_{15}$, für die bei 120° getrocknete die von $C_{28}H_{28}O_{14}$ auf. Beim Erhitzen mit 2% Schwefelsäure auf 110° erhielt er ein Anhydrid von der Zusammensetzung $C_{28}H_{22}O_{11}$ und ein Eichenroth: $C_{28}H_{24}O_{12}$. Kavalier bestritt die Existenz der Phlobaphene als einer besonderen Verbindung, während Hesse die Aehnlichkeit mit Chinaroth behauptete.

Böttinger und Johannsen fanden in den Eichen neben Gerbsäure noch Gallussäure, Eichenroth, Phlobaphen, Quercin, Quercit, Lävulin und andere Stoffe. Die Angaben und Ansichten über die chemische Zusammensetzung der organischen Bestandtheile, welche die festen Holzmassen bilden, wie über die Natur der inkrustirenden Substanzen weichen sehr von einander ab. Die in Betracht kommenden Arbeiten über Holzcellulose sind folgende:

Lange[1]) erhielt bei der Einwirkung von schmelzendem Alkali auf Eichenholzlignin 61—63% Cellulose und 14% Ligninsäure zweierlei Natur, nämlich eine in Alkohol lösliche und eine darin unlösliche.

Nach Erdmann[2]) und Bente ist in Cellulose-Verbindungen neben der Cellulosengruppe eine zuckerbildende Gruppe vorhanden, die durch Spaltung mit Salzsäure austritt und eine aromatische Gruppe, die nach Behandlung mit Salzsäure noch mit der Cellulose verbunden ist.

Winterstein[3]) beschäftigte sich mit der Muttersubstanz des Holzgummis und bestimmte den Xylangehalt durch Furfuroldestillation, während zur Bestimmung der Rohfaser verschiedene Methoden, als die Lange'sche, die Henneberg-Wender'sche und die Gabriel'sche Glycerin-Kalimethode etc. aufgestellt wurden.

Schulze, Flint und Tollens[4]) stellten weitere Versuche über Xylan und die Pentosane als inkrustirende Substanzen der verholzten Pflanzenfaser an und fanden, dass bei der Destillation mit verdünnten Mineralsäuren alle vorhandenen

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 1890, XIV. 15.
[2]) Zeitschr. physiol. Chem. 1890, XIV. 217.
[3]) Zeitschr. physiol. Chem. 1893, XVII. 381.
[4]) Landwirthschaftl. Versuchsst. 1892, XL. 367.

Pentosen als Furfurol überdestilliren. Sie gründeten darauf die gewichtsanalytische Bestimmung der vorhandenen Pentosane, indem sie das gebildete Furfurol als Furfurol-Phenylhydrazon zur Wägung brachten. Zugleich wiesen sie nach, dass die Günther'sche Titrirmethode des Furfurols mit essigsaurem Phenylhydrazin unter Anwendung von essigsaurem Anilin als Indicator sehr unzuverlässige Ergebnisse liefert.

Aus den bis jetzt bekannten Thatsachen geht hervor, dass die im Holze inkrustirten Substanzen keineswegs von constanter Zusammensetzung sind, wofür schon allein der Umstand spricht, dass sich aus dem Holze durch aufeinanderfolgende Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln wie Aether, Alkohol, Wasser, Alkalien, Säuren etc. verschiedene Stoffe in wechselnden Mengen ausziehen lassen.

Die Vorversuche zur Erledigung der oben festgestellten Fragen waren dahin gerichtet, den Werth der einzelnen Lösungsmittel in ihrer allmäligen Anwendung zu studiren, sowie den Gang der Untersuchung genau festzustellen. Ohne auf die Einzelheiten dieser Vorarbeiten näher einzugehen, sei hier nur der Weg genannt, welcher als zweckentsprechend erkannt wurde.

Das geraspelte Holzmaterial wurde zunächst mit siedendem Chloroform vollkommen extrahirt, dann mit absolutem Alkohol mehrere Male je 12 Stunden am Rückflusskühler behandelt, zuletzt mit Wasser bei 25° 20 bis 24 Stunden digerirt, das Ungelöste abgepresst und der Rückstand für die Charakterisirung der Cellulose aufbewahrt.

I. Der Gerbstoff des Eichenholzes.

Grabowski[1]) bereitete sich die Gerbsäure durch fractionirte Fällung der wässerigen Eichenabkochung mit Bleiacetat und erhielt sie aus den zuletzt fallenden Niederschlägen als gelbbraune amorphe Masse.

[1]) Annalen 145, 1.

Oser[1]) wählte zur Darstellung der Gerbsäure gleichfalls die Methode der fractionirten Fällung der wässerigen Auszüge der Eichenrinde mit Bleiacetat. Aus dem sich später absetzenden, heller gefärbten Bleiniederschlage, der schon beim Auswaschen an der Luft sich durch Zersetzung dunkler färbte, erhielt er die Gerbsäure als gelbbraune, spröde Masse, die er durch Auflösen in Essigäther reinigte.

Johannsen[2]) bereitete sich den Eichengerbstoff auch durch fractionirte Fällung der Eichenrindenabkochung mit Bleiacetat und erhielt ihn als rothbraune, glänzende Masse.

Löwe[3]) extrahirte die Eichenrinde mit 90% Alkohol und vermischte den nach dem Verdunsten des Weingeistes verbleibenden Rückstand mit der 8- bis 10-fachen Menge Wasser, dem etwas Chlornatrium zugesetzt war, um das Eichenroth völlig auszuscheiden. Dem Filtrate entzog er dann mit Essigäther die Gerbsäure und erhielt sie so als röthlichweisses Pulver.

Etti[4]) wählte in Folge der wechselnden Zusammensetzung der Bleiverbindungen eine andere Methode zur Isolirung des Gerbstoffes. Die zerkleinerte, bei 40—50° getrocknete Eichenrinde wurde mit verdünntem Alkohol ausgezogen, der rothgefärbte Auszug mit soviel Aether versetzt, dass ein kleiner Theil desselben ungelöst blieb und dann mit Essigäther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Essigäthers wird von der ausgeschiedenen Ellagsäure abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbade zur Trockene verdunstet, der Rückstand durch absoluten Aether von der Gallussäure befreit und durch ein Gemisch von 3 Theilen Essigäther und 1 Theil Aether die Gerbsäure ausgezogen.

Böttinger[5]) stellte sich die Gerbsäure aus Eichenlohe in der Weise her, dass er diese zunächst durch Extraction mit Aether von etwa vorhandener Gallussäure befreite, sie dann mit Alkohol erschöpfte und nach dem Verdunsten des

---

[1]) B. B. 9 und 14.
[2]) Monatsheft Chem. I. 1880.
[3]) Zeitschr. annal. Chem. 20/208.
[4]) Monatsh. f. Chemie I. 1880.
[5]) Berl. Ber. 17. 1503 Liebigs Annal. 244. 246.

Alkohols den Rückstand mit Aether und wiederholt mit Wasser behandelte.

Bei der Befolgung der beschriebenen Darstellungsmethoden gelang es mir nicht, reine Gerbstoffe zu erhalten; ich versuchte daher, auf folgende Weise zu diesen zu gelangen.

In einer Probe des alkoholischen Auszuges wurde der Gerbstoff mit Bleiacetatlösung gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, mit wenig Wasser aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung jeden Ueberschusses zerlegt. Die durch Filtration vom Bleisulfat getrennte Flüssigkeit hinterliess beim Abdampfen den Gerbstoff. Diese Methode eignete sich desshalb nicht zur Isolirung des Gerbstoffes, weil dieser gegen freie Schwefelsäure sehr empfindlich ist, ein Ueberschuss derselben aber zu einer völligen Zersetzung des gerbsauren Bleis kaum zu vermeiden ist.

Ein weiterer Versuch bestand darin, dass der alkoholische Auszug mit frisch gefälltem Bleihydroxyd (aus Bleiacetat mit Kalilauge dargestellt) gefällt wurde. Der Niederschlag wurde durch Dekantiren mit Wasser gut ausgewaschen, in Wasser suspendirt und die Zersetzung der Bleifällung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bewirkt. Im Filtrat wurde die Gerbsäure durch Eindampfen erhalten und durch Lösen in Essigäther gereinigt. Diese Methode lieferte einen verhältnissmässig reinen Gerbstoff, aber nur in sehr schlechter Ausbeute.

Nachdem noch verschiedene Versuche angestellt worden waren, die aber alle ein mehr oder minder zersetztes Product lieferten, wurde folgende Methode zur Reingewinnung des Gerbstoffes als die zweckmässigste befunden.

Von den alkoholischen Auszügen wurde der Alkohol abdestillirt und der zurückbleibende Syrup zur Trockene auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser zu einem dicken Extracte angerührt und zunächst mit Aether und dann mit Essigäther ausgeschüttelt. Dem letzteren wurde zur Trennung der entstandenen Emulsion etwas Aether zugesetzt.

Der Aetherauszug hinterliess hellgelbe Krystallnadeln, die durch den bei 218° liegenden Schmelzpunkt sowie durch folgende Reactionen als Gallussäure erkannt wurden.

Eine wässerige Lösung derselben färbte Eisenchlorid tiefblau und reducirte ammoniakalische Silberlösung. Durch Sublimation (zwischen Uhrgläsern) wurden weisse Krystallnadeln erhalten, deren wässerige Lösung mit Eisenchlorid eine rothe Färbung (Pyrogallol) gab.

Vom Essigätherauszug wurde nur ein Theil des Essigäthers abdestillirt und der zurückbleibenden Gerbstofflösung durch Ausschütteln mit Wasser der Gerbstoff entzogen. Die wässerige Lösung wurde dann ohne Verzug in einer Kohlensäure-Atmosphäre verdampft.

Da sich durch angestellte Vorversuche gezeigt hatte, dass der Gerbstoff in allen vorliegenden Holzsorten derselbe war, wurden die alkoholischen Auszüge je von Rinde, Splint und Kernholz vereinigt und daraus der Gerbstoff nach der beschriebenen Methode isolirt. Die so erhaltenen Gerbstoffe stellten eine glänzende Masse dar, die sich leicht zu einem helllichtbräunlichen Pulver zerreiben liess. Sie waren leicht löslich in verdünntem Weingeist, schwerer löslich in kaltem Wasser und Essigäther, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wurde durch Leim- und Bleiacetatlösung gefällt und gab mit Eisenchloridlösung die charakteristische dunkelblaue Färbung. Alle so gewonnenen Gerbstoffe waren frei von Gallussäure und Mineralbestandtheilen.

Die Analyse der verschiedenen Gerbstoffe ergab folgende Werthe:

1. Beim Rindengerbstoff:

0,1236 Subst. lieferten 0,2512 CO_2 und 0,0458 H_2O.

Berechnet für die Formel: $C_{19}H_{16}O_{10}$ von Böttinger	Gefunden:
C: 56,44%	55,42%
H: 3,96%	4,12%

2. Beim Splintgerbstoff:

0,1268 gr. Subst. gaben 0,2250 CO_2 und 0,0528 H_2O.

3. Beim Kernholzgerbstoff:

0,1546 gr. Subst. gaben 0,2732 CO_2 und 0,0608 H_2O.

Berechnet für die Formel:		Gefunden:	
$C_{15}H_{16}O_{11}$ von Böttinger		Splint:	Kernholz:
C: 48,39%		48,42%	48,19%
H: 4,30%		4,57%	4,33%

Wegen der geringen Menge der vorhandenen Substanz wurde von einer Acetylirung der Gerbstoffe abgesehen.

Um die Glykosidnatur der Gerbstoffe zu erkennen, wurde der Rest derselben mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich ein Körper abschied, der zur Gruppe der Phlobaphene gehört. Das Filtrat hiervon wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und vom ausgeschiedenen Baryumsulfat abfiltrirt. Die erhaltene Lösung wurde nun mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunstet; es hinterblieb eine hellgelbe Masse, deren wässerige Lösung die für Gallussäure charakteristischen Reactionen ergab.

Die nach der Ausschüttelung mit Aether zurückbleibende, wässerige Lösung reducirte Fehling'sche Lösung; in derselben wurde der Zuckergehalt nach Allihn bestimmt und auf 1 Gramm angewandten Gerbstoffes folgende Reductionswerthe erhalten für:

Rinde: 0,0105 Cu.
Splint: 0,1790 Cu.
Kernholz: 0,2070 Cu.

Aus den vorliegenden Resultaten geht hervor, dass die Gerbstoffe der Eichen als Glykoside zu betrachten sind, welche beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Abscheidung eines Phlobaphens, des sog. Eichenroths, in Gallussäure und Dextrose gespalten werden. Aus den Analysen und den erhaltenen Reductionswerthen nach der Spaltung ergibt sich ferner, dass Splint und Kernholz denselben Gerbstoff führen, dass aber der von der Rinde nicht mit diesem übereinstimmt.

Die Phlobaphene.

Die oben ausgeschiedenen Phlobaphene wurden vereinigt und, nachdem sie mit Wasser bis zum Verschwinden der saueren Reaction ausgewaschen waren, in Alkohol gelöst.

Diese Lösung hinterliess nach raschem Eindampfen ein fleischfarbenes Pulver, welches in Alkohol, Aether und Alkalien löslich, in Wasser dagegen unlöslich war und dessen alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung gab.

Seine Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

I. 0,1228 gr. Subst. lieferten 0,2782 CO_2 und 0,0564 H_2O.
II. 0,1332 gr. Subst. lieferten 0,3016 CO_2 und 0,0682 H_2O.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_{33}H_{34}O_{13}$	I.	II.
C : 62,07%	61,80%	61,78%
H : 5,33%	5,13%	5,68%
O : 32,60%	33,07%	32,54%

Acetylderivat des Phlobaphens.

Die Acetylirung desselben wurde in der Weise vorgenommen, dass ca. 5 Gramm Substanz mit gleichen Theilen entwässertem Natriumacetat gemengt und mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler sechs Stunden erhitzt wurden. Nach dem Erkalten wurde die zu einem Brei erstarrte Masse in viel kaltes Wasser gebracht, wodurch sich die Acetylverbindung als grauweisse Masse abschied, die mit Wasser digerirt und gut ausgewaschen wurde, bis das ablaufende Wasser völlig neutral war. Der erhaltene Körper war unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigsäure. — Analyse der aus Methylalkohol umkrystallisirten bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung:

I. 0,1022 gr. Substanz gaben 0,2234 CO_2 und 0,0518 H_2O.
II. 0,1594 gr. Substanz gaben 0,3468 CO_2 und 0,0754 H_2O.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_{33}H_{22}O_{13}(CH_3CO)_{12}$	I.	II.
C : 59,89%	59,59%	59,66%
H : 5,08%	5,57%	5,21%
O : 35,03%	34,84%	35,13%

Zur Bestimmung der eingetretenen Acetylgruppen wurde die Verbindung mit Kalilauge verseift und die nach dem Uebersättigen mit Phosphorsäure durch Wasserdampf abgetriebene Essigsäure durch Titration bestimmt.

I. Die in 0,1110 gr. Subst. enthaltene Essigsäure verbrauchte 11,6 ccm $^1/_{10}$ N. KOH.

II. Die in 0,1610 gr. Subst. enthaltene Essigsäure verbrauchte 16,8 ccm $^1/_{10}$ N. KOH.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{33}H_{22}O_{13}(CH_3CO)_{12}$	I.	II.
Procente Acetyl: 45,18	44,94	44,87.

Das bei den Aetherausschüttelungen (siehe Seite 12) verbleibende Emulsionsgemisch wurde eingedampft, mit Wasser ausgekocht und das Filtrat mit neutralem Bleiacetat gefällt. Hierauf wurde von dem Bleiniederschlage abfiltrirt, das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entbleit und auf dem Wasserbade eingeengt. Der zurückbleibende, süsslich schmeckende Syrup reducirte Fehling'sche Lösung und gab in Wasser gelöst auf Zusatz von 2 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Theilen Natriumacetat nach $^1/_2$stündigem Erwärmen ein schön gelbes, krystallinisches Glykosazon, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 204° lag und somit als d-Glykosazon zu betrachten war. Im Filtrate der Hydrazon-Abscheidung entstand auf Zusatz von Alkohol keine Ausscheidung mehr.

Durch Alkohol wurde demnach der grösste Theil des Gerbstoffes und die Phlobaphene und ausserdem eine geringe Menge Glykose extrahirt. Die aus Rinde, Splint und Kernholz dargestellten Gerbstoffe zeigten keine Verschiedenheit in der Färbung gegen Eisenchlorid und scheint die von R. Hartig angegebene grüne Färbung des Splintes, die ich zwar auch auf einer Splintholzscheibe beim Behandeln derselben mit Eisenchloridlösung beobachtete, darauf zu beruhen, dass im Splinte geringere Mengen von Gerbstoff sich vorfinden. Denn gleichstarke Lösungen der extrahirten Gerbstoffe von Rinde, Splint und Kernholz geben mit Eisenchlorid stets die characteristische, gleich nüancirte tiefblaue Färbung; eine verdünnte Lösung dagegen giebt schon eine grünlich-blaue Färbung, die wahrscheinlich durch vorhandenen Ueberschuss von Eisenchlorid erzeugt wurde. Es kommt daher bei dieser Reaction sehr auf die Concentration der Lösungen an.

In der Zusammensetzung unterschied sich jedoch der Gerbstoff der Rinde von dem des Splintes und Kernholzes, welcher Unterschied jedenfalls auf eine grössere Einlagerung von Phlobaphenen zurückzuführen ist. Es besteht demnach auf Grund der hier vorliegenden Ergebnisse kein Zweifel, dass Splint und Kernholz ein und denselben Gerbstoff enthalten und dass die Böttinger'sche Formel: $C_{15}H_{16}O_{11}$ mit dem Ergebniss meiner Analysen ziemlich gut übereinstimmt, der Gerbstoff der Rinde dagegen verschieden ist von dem des Splintes und des Kernholzes, wahrscheinlich weil er noch Phlobaphene einschliesst. — Die Gallussäure in freiem Zustande ist normaler Bestandtheil des Eichenholzes. — Der Eichengerbstoff liefert bei der Spaltung neben Phlobaphenen Gallussäure und Dextrose (d-Glykose); er besitzt demnach Glykosidnatur. — Dem Phlobaphen, welches 12 Acetylgruppen aufzunehmen vermag, kommt eine der Formel $C_{33}H_{34}O_{13}$ entsprechende Zusammensetzung zu.

II. Fette und Wachsarten.

Die Vorprüfung der aus den verschiedenen Rinden, Splinten und Kernhölzern erhaltenen Chloroformauszüge ergab, dass alle dieselben Fette und Wachsarten enthielten. Sie wurden daher vereinigt und das Chloroform abdestillirt. Es hinterblieb eine voluminöse, gelbgrüne Masse, die an der Luft schnell eine dunklere Färbung annahm. Diese wurde nach vollkommener Vertreibung des Chloroforms mit heissem Alkohol behandelt, wobei ein grünbraunes Harz zurückblieb. Dieses ist in trockener Luft brüchig, wird bei Wasserbadtemperatur flüssig uud erstarrt beim Abkühlen sofort wieder zu einer festen, grünen Masse. Es besitzt eigenthümlichen Terpengeruch. — Die alkoholische Lösung, aus der sich schon beim Erkalten ein fester Körper abschied, hinterliess nach dem Verdunsten des Alkohols eine weisslichgelbe Masse. Diese wurde mit 5% alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade verseift und die erhaltene Kaliseife nach vollkommener Verflüchtigung des Alkohols in heissem Wasser gelöst. Die aus der völlig klaren Lösung durch Chlornatrium

abgeschiedene Natriumseife wurde abfiltrirt und ausgewaschen. Im Filtrat wurde Glycerin durch die bekannte Reaction (Acroleïnbildung beim Erhitzen mit saurem, schwefelsaurem Kalium) nachgewiesen.

Die gut getrocknete, braune Natriumseife wurde zur Prüfung auf Cholesterin im Soxhlet'schen Extractionsapparate so lange mit Petroläther ausgezogen, bis dieser farblos ablief. Der erhaltene, klare, schwach gefärbte Petroläther-Auszug gab beim Verdunsten einen gelben Rückstand, der mit Thierkohle entfärbt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt kleine, weisse Krystalle lieferte. Diese zeigten einen Schmelzpunkt von 145° und lösten sich leicht in Chloroform. Letztere Lösung gab mit conc. Schwefelsäure die bekannte Cholesterinreaction: Röthliche Färbung der Chloroformschicht und grüne Fluorescenz der Schwefelsäure. Die Krystalle gaben noch folgende für Cholesterin characteristische Reactionen. Sie hinterliessen beim vorsichtigen Verdunsten mit wenig Salpetersäure einen gelben Körper, der sich auf Zusatz von Ammoniak roth färbte und sie zeigten auch, wenn sie mit einem Gemenge von 1 Vol. Eisenchlorid, 2 Vol. Salzsäure zerrieben wurden, nach dem Verdampfen bei gelinder Wärme zuerst eine Roth-, dann eine Violett- und zuletzt eine Blaufärbung.

Zur Prüfung auf Lecithin, welches möglicher Weise noch diesen Krystallen beigemengt sein konnte, wurde versucht, die in diesem Falle vorhandene Phosphorsäure nachzuweisen, jedoch ohne Erfolg. Ebensowenig konnten höhere einwerthige Alkohole durch Erhitzen der Krystalle mit Natronkalk auf 200° nachgewiesen werden. — Die Krystalle waren demnach Cholesterin.

Zur Bestimmung der vorhandenen Fettsäuren wurde die mit Petroläther behandelte Natriumseife in Alkohol gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die hiedurch ausgeschiedenen Fettsäuren wurden abfiltrirt, gut ausgewaschen und nach dem Abpressen mit Filtrirpapier in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst. Diese Lösung wurde in einem gut verschlossenen Kolben mehrere

Tage in der Kälte zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Fettsäuren wurden von der Flüssigkeit getrennt und nun mit soviel Alkohol mässig erwärmt, dass beim Erkalten keine Abscheidung mehr erfolgte. Diese Lösung wurde dann mit einer alkoholischen Baryumacetatlösung fractionirt gefällt. Die erhaltenen Baryumfällungen wurden bei 60° zum constanten Gewichte getrocknet und der Baryumgehalt durch Ueberführung in Baryumsulfat bestimmt.

1. Fällung: 0,1074 gr Substanz gaben 0,0264 $BaSO_4$ = 0,0155 Ba = 14,43% Ba.
2. Fällung: 0,1864 gr Substanz gaben 0,0454 $BaSO_4$ = 0,0267 Ba = 14,32% Ba.

Diese Werthe zeigen gute Uebereinstimmung mit dem für cerotinsauren Baryt berechneten Baryumgehalt:

Berechnet für cerotinsaures Baryum:	Gefunden:	
$([C_{27}H_{52}O_2]_2Ba)$	I.	II.
14,37% Ba	14,43% Ba	14,32% Ba.

Die von den in der Kälte auskrystallisirten Fettsäuren abfiltrirte, alkoholische Lösung wurde mit alkoholischer Bleiacetatlösung gefällt. Der dadurch entstandene Niederschlag setzte sich sofort ab, so dass die überstehende Flüssigkeit leicht abgegossen werden konnte. Die erhaltene Bleiseife wurde gut ausgewaschen, nach dem Trocknen zu einem Pulver zerrieben und im Soxhlet'schen Apparate mit Aether extrahirt.

War Oelsäure vorhanden, so musste das in Aether leicht lösliche, ölsaure Blei im erhaltenen, gelb gefärbten Aetherauszuge enthalten sein, während die ungelöst gebliebene Bleiseife auf weitere Fettsäuren zu prüfen war.

Die erhaltene, ätherische Lösung wurde, um die Oelsäure aus dem etwa vorhandenen ölsauren Blei frei zu machen, mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Dabei bildete sich in der That Bleisulfat. Die ätherische Oelsäurelösung wurde hierauf durch Abgiessen vom ausgeschiedenen Bleisulfat getrennt und durch öfteres Ausschütteln mit Wasser von der Schwefelsäure befreit. Das nach Verdunsten des Aethers

zurückgebliebene, gelbe Oel wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Baryumacetatlösung gefällt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, der nach gutem Auswaschen mit Alkohol und Wasser als ziemlich weisser Körper erhalten und im evacuirten Exsiccator getrocknet wurde.

I. 0,1172 gr gaben 0,0388 $BaSO_4$ = 19,45% Ba.
II. 0,4236 gr gaben 0,1406 $BaSO_4$ 19,52% Ba.

Berechnet für ölsaures Baryum:	Gefunden:	
$([C_{18}H_{33}O_2]_2Ba)$	I.	II.
19,59% Ba	19,45% Ba	19,52% Ba.

Das Oel wurde ferner noch dadurch als Oelsäure characterisirt, dass es mit Kaliumhydroxyd geschmolzen in Palmitinsäure und Essigsäure zerfiel. Die letztere wurde durch die Kakodylreaction erkannt.

Die in Aether ungelöst gebliebene Bleiseife wurde in heissem Wasser vertheilt und verdünnte Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zugesetzt. Die freien Fettsäuren schieden sich als bräunlich gefärbte Massen ab. Nachdem das anhaftende Wasser mit Fliesspapier beseitigt war, wurden die Säuren durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether ziemlich farblos erhalten. Hierauf wurden sie in einer Menge heissen Alkohols gelöst, welche genügte, um auch beim Erkalten die Fettsäuren in Lösung zu halten. Die Fettsäuren wurden nun mit Baryumacetat fractionirt gefällt durch jedesmaligen Zusatz von je 5 ccm einer alkoholischen Lösung desselben. Nach viermaliger Fällung gab das Filtrat auf Zusatz von weiteren 5 ccm Baryumacetatlösung keinen Niederschlag mehr, die Lösung war also frei von Fettsäuren.

1. Fällung: 0,1816 gr Subst. gaben 0,0600 $BaSO_4$ = 19,44% Ba.
2. Fällung: 0,3556 gr Subst. gaben 0,1180 $BaSO_4$ = 19,52% Ba.
3. Fällung: 0,1865 gr Subst. gaben 0,0665 $BaSO_4$ = 20,96% Ba.
4. Fällung: 0,1854 gr Subst. gaben 0,0664 $BaSO_4$ = 21,04% Ba.

Die erste und zweite, sowie die dritte und vierte Fällung enthielten hiernach je dieselbe Säure und zwar stimmen die von den ersteren enthaltenen Baryumwerthe mit dem für die Stearinsäure, die von den letzteren mit dem für die Palmitinsäure berechneten überein.

Berechnet für stearinsaures Baryum:	Gefunden:	
$(C_{18}H_{35}O_2)_2Ba$	I.	II.
19,48% Ba	19,44% Ba	19,52% Ba.
für palmitinsaures Baryum:		
$(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$		
21,13% Ba	20,96% Ba	21,04% Ba.

Zur weiteren Characterisirung wurden aus den Baryumsalzen mit Salzsäure die Fettsäuren wieder abgeschieden und der Schmelzpunkt dieser bestimmt. Bei der von den vereinigten Fällungen 1 und 2 enhaltenen Fettsäure lag der Schmelzpunkt, übereinstimmend mit dem der Stearinsäure, bei 67—68°, bei der aus den 2 anderen Fällungen erhaltenen bei 61°, entsprechend dem Schmelzpunkt der Palmitinsäure.

Die Chloroformauszüge der Rinde, des Splintes und des Kernholzes enthielten demnach dasselbe Fett, das aus den Glycerinestern der Palmitinsäure, Stearinsäure, Cerotinsäure und der Oelsäure besteht, ausserdem noch Cholesterin, dagegen keine höheren einwerthigen Alkohole, also kein Wachs.

III. Die Bestandtheile der wässerigen Auszüge des Holzes.

Die wässerigen, braun gefärbten Auszüge der mit Chloroform und absolutem Alkohol extrahirten Hölzer wurden zunächst behufs Entfernung des Farbstoffes, der Gerbsäuren, sowie der organischen Säuren mit einer neutralen Bleiacetatlösung versetzt. Der entstandene Bleiniederschlag wurde abfiltrirt, in Wasser suspendirt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat wurde zur Entfernung des Gerbstoffes und der Gallussäure mit einer Mischung von Essigäther und Aether ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung wurde dann zur Prüfung auf Dicarbonsäuren mit einer Lösung von Calciumchlorid und Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt. Der dabei gebildete Niederschlag bestand, wie sich bei der weiteren Untersuchung herausstellte, aus weinsaurem und in untergeordneter Weise aus oxalsaurem Kalk. Er wurde in kalter Kalilauge vertheilt, worin er sich grösstentheils löste. Aus dieser Lösung schied

sich das Calciumsalz beim Kochen wieder als gallertartige Masse ab. Die alkalische Lösung wurde nun mit Bleiacetat versetzt, der entstandene Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, vom ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Es schieden sich lange, wasserhelle Krystallnadeln aus, die in Wasser und Alkohol leicht löslich waren. Die wässerige Lösung derselben reducirte beim Erhitzen ammoniakalische Silberlösung und gab mit essigsaurem Kalium und Alkohol einen deutlich krystallinischen Niederschlag. Beim Verbrennen auf Platin trat der Geruch nach verbranntem Zucker auf. Mit conc. Schwefelsäure entwickelte sich unter reichlicher Kohlenabscheidung Kohlensäure und Kohlenoxyd, welch' letzteres mit blauer Flamme brannte. Der mit Silbernitrat erhaltene Niederschlag stimmte in seinem Silbergehalt mit dem für weinsaures Silber berechneten überein.

Gefunden:	Berechnet für weinsaures Silber: ($C_4 H_4 O_6 Ag_2$)
59,17% Ag.	59,34% Ag.

Der in kalter Kalilauge unlösliche Theil des Kalkniederschlages erwies sich als oxalsaures Calcium, einerseits durch seine vollkommene Löslichkeit in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure, andererseits durch seine Unlöslichkeit in Essigsäure und Ammoniak. Ausserdem entwickelte er mit heisser conc. Schwefelsäure ohne Kohlenabscheidung Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Die von dem oben erhaltenen Kalkniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthielt Aepfelsäure. Die Flüssigkeit trübte sich nicht beim Aufkochen, war also frei von Citronensäure, gab aber nach dem Einengen auf ein kleineres Volumen nach Zusatz von Alkohol einen weissen Niederschlag. Dieser wurde durch Filtration getrennt, in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Bleiacetat versetzt. Der entstandene Bleiniederschlag wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Es hinterblieb ein weisser, krystallinischer, hygroskopischer Rückstand, der, im Rohr erwärmt, ein weisses Sublimat lieferte, in Wasser und Alkohol leicht löslich war und dessen

Silbersalz einen dem äpfelsauren Silber entsprechenden Silbergehalt zeigte.

Gefunden:	Berechnet für äpfelsaures Silber: ($C_4 H_4 O_5 Ag_2$)
61,92% Ag.	62,06% Ag.

Die von der Bleifällung (siehe Seite 21) durch Filtration getrennte Flüssigkeit, welche Zucker enthielt, wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und nach Vertreibung desselben auf ein bestimmtes Volumen (250 ccm) gebracht. Darin wurde das Reductionsvermögen für alkalische Kupferoxydsalzlösung nach Allihn bestimmt und dabei folgende Werthe, welche direkt Procente Dextrose vorstellen, erhalten:

Nro.	I	II	III	IV	V
Rinde:	0,095%	0,048%	0,055%	0,072%	0,060%
Splint:	0,304%	0,047%	0,109%	0,046%	0,066%
Kernholz:	0,291%	0,028%	0,082%	0,038%	0,053%

Die Zahlen I bis V haben in dieser Tabelle dieselbe Bedeutung wie oben Seite 6 angegeben. Die von der Dextrosebestimmung noch übrigen Zuckerlösungen wurden vereinigt, auf ein geringeres Volumen eingedampft und mit Strontiumhydrat in der Siedehitze im Ueberschuss versetzt. Das vom abgeschiedenen Strontiumniederschlag getrennte Filtrat wurde, nachdem es durch Kohlensäure vom Strontium befreit war, mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat erwärmt, worauf eine reichliche Abscheidung von gelben Flocken erfolgte, die nach dem Abfiltriren und Umkrystallisiren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 204° besassen, also d-Glykosazon waren.

Der Strontiumniederschlag wurde in Wasser suspendirt und durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt. Das Filtrat zeigte als solches ein anderes Reductions-Vermögen für Fehling'sche Lösung als nach der Inversion mit verdünnter Salzsäure. Auf Zusatz von Alkohol entstand darin eine weisse Abscheidung, die sich nach einiger Zeit unter Klärung der

Flüssigkeit vollkommen absetzte. Diese Flüssigkeit wurde vom Alkohol durch Erwärmen befreit und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Die erhaltene Zuckerlösung reducirte Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen und lieferte mit Phenylhydrazin ein Hydrazon vom Schmelzpunkt 204°. Der Strontiumniederschlag enthielt also höchst wahrscheinlich Rohrzucker, der bekanntlich durch Strontiumhydrat gefällt wird. Durch die mit ihm vorgenommenen Operationen mag er zum Theil gespalten worden sein und daher seine Einwirkung auf Fehling'sche Lösung und die Bildung des Phenylglykosazons rühren, ausserdem spricht dafür, dass er nur in untergeordneter Weise mit Hefe vergohr.

Die weisse durch Alkohol bewirkte Ausscheidung wurde durch Jod nicht blau gefärbt und gab in salzsaurer Lösung weder mit Phloroglucin noch mit Orcin irgend welche Färbung. Auch das durch Erhitzen mit Salzsäure erhaltene Destillat nahm durch essigsaures Anilin keine rothe Farbe an. Es lag also keine Pentose vor. Der Körper löste sich jedoch völlig in heissem Wasser. Diese Lösung lieferte aber kein Hydrazon und reducirte Fehling'sche Lösung erst nach der Inversion mit Salzsäure. Der Körper ist also wohl als ein Holzgummi anzusprechen.

In dem wässerigen Auszuge waren somit ausser den Farbstoffen und Gerbstoffen, Aepfelsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Dextrose, wahrscheinlich auch Rohrzucker und ein Holzgummi enthalten.

IV. Der Holzkörper.

Zu dieser Untersuchung wurde das mit Chloroform, Alkohol und Wasser erschöpfte Holz verwendet. Es wurden zunächst zur Orientirung folgende Versuche angestellt:

1) Je 12 gr des lufttrockenen Holzes von Splint und Kern wurden mit 800 ccm einer 1,25% Schwefelsäure ½ Stunde lang gekocht. Die Flüssigkeit wurde durch Abgiessen vom Holze getrennt und dieses noch zweimal mit demselben Volumen Wasser ausgekocht. Die feineren in den vereinigten Flüssigkeiten suspendirten Holztheilchen setzten

sich nach einigem Stehen ab und wurden zu dem mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Holze zurückgegeben. Dieses wurde dann mit 800 ccm einer 1,25% Kalilauge ½ Stunde lang gekocht. Hierauf wurde durch ein vorher gewogenes, bei 100° getrocknetes Filter abfiltrirt und nachdem der Rückstand noch zweimal mit demselben Volumen Wasser ½ Stunde ausgekocht worden war, alles auf das Filter gebracht, mit heissem und kaltem Wasser, Alkohol und Aether gut ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Der Filterrückstand betrug beim Splint 6,70 gr, beim Kernholz 8,95 gr. Durch diese Behandlung waren also vom Splinte 44,17%. vom Kernholz 25,42% in Lösung gegangen. In dem so behandelten Holze, sowohl dem Splinte als dem Kern, konnten noch Pentosane (durch die Furfurolbestimmung bei der Destillation mit verdünnter Salzsäure) und Stärke durch Kochen mit weniger verdünnter Schwefelsäure (10%) nachgewiesen werden. Ausserdem enthielt der Splint noch stickstoffhaltige Körper. Es wurde darin nach der volumetrischen Bestimmungsmethode 0,12% Stickstoff gefunden. Das Kernholz erwies sich als frei von Stickstoffverbindungen.

2) Ein weiterer Versuch zeigte, dass die Stärke durch Verkleisterung im Papin'schen Topf aus dem Holze entfernt werden konnte, während aus dem Rückstand sowohl durch 2% Kalilauge, als auch durch ½%. 5% und 25% Schwefelsäure nur Pentosane ausgezogen wurden.

3) Eine weitere Voruntersuchung ergab, dass die Hölzer von verschiedenem Alter sich in dieser Beziehung ganz gleich verhielten. Es wurden daher alle Splinte, Kernhölzer und Rinden mit einander vereinigt.

Diesen Vorversuchen entsprechend wurde auf Stärke und Pentosane in folgender Weise untersucht.

Zur Entfernung und Bestimmung der Stärke wurde ein gewogener Theil des Holzes mit 200 ccm Wasser in der Lintner'schen Druckflasche während 24 Stunden dem siedenden Wasserbade ausgesetzt. Die hieraus erhaltenen Filtrate wurden auf 250 ccm aufgefüllt und gaben folgende Reactionen:

Die Filtrate des Splintes und Kernholzes redu-

cirten Fehling'sche Lösung und gaben auf Zusatz von Jodlösung eine blaue Färbung; Alkohol bewirkte darin eine weisse, voluminöse Abscheidung, die sich ebenfalls mit Jodlösung blau färbte. Beim Kochen der Filtrate mit verdünnter Salzsäure waren die der Reihe nach auftretenden charakteristischen Färbungen auf Zusatz von Jod für Amylodextrin-blau, Erythrodextrin-violett bis roth, Achroodextrin-farblos deutlich zu ersehen und somit die Anwesenheit von Stärke nachgewiesen. Zur quantitativen Bestimmung derselben wurde in je 50 ccm obiger Filtrate der Reductionswerth nach Allihn vor und nach der Hydrolyse bestimmt. Die Inversion geschah nach der R. Sachs'schen Methode, wonach 50 ccm der Stärkelösung mit Wasser auf 200 ccm verdünnt und nach Zusatz von 20 ccm Salzsäure von 1,125 spec. Gew. drei Stunden lang am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht werden. In der mit Natriumcarbonat neutralisirten Flüssigkeit wurde die d-Glykose nach Allihn bestimmt. Die vor der Inversion für d-Glykose beobachteten Werthe wurden von den nach der Inversion erhaltenen abgezogen und der Rest auf Stärke berechnet. Hiernach enthielt der Splint 0,33%, das Kernholz 0,35% Stärke. Die Rinde erwies sich als stärkefrei.

Die von der Stärke befreiten Hölzer wurden zur Bestimmung ihres Gehaltes an Pentosanen der Destillation mit verdünnter Salzsäure unterworfen nach der von Tollens und Flint[1]) angegebenen Methode.

5 gr lufttrockenes Holz wurden mit 100 ccm Salzsäure von 1,06 spec. Gew. in einem ca. 300 ccm fassenden Kolben, welcher mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen und hierdurch mit einer Hahnpipette und Kühlvorrichtung versehen war, im Paraffinbade in der Weise erhitzt, dass in 10 bis 15 Minuten ca. 30 ccm überdestillirten, was der Fall war, wenn das Bad eine constante Temperatur von 160° erreicht hatte. Das Destillat wurde in kleinen Cylindern mit Marke bei 30 ccm aufgefangen und der Cylinderinhalt, sobald 30 ccm überdestillirt waren, in ein Becherglas mit

[1]) Landwirthsch. Versuchsst. 1893, XLII. 398.

Marke bei 400 und 500 ccm gegossen. Hernach liess man 30 ccm frische Salzsäure von obigem spec. Gew. durch die Hahnpipette in den Destillirkolben zufliessen und setzte die Destillation solange auf diese Weise fort, bis ein Tropfen des Destillates ein mit Anilinacetat befeuchtetes Papier nicht mehr röthete. Das Destillat wurde mit Salzsäure von 1,06 spec. Gew. auf 400 ccm ergänzt, mit Soda neutralisirt und nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure durch Zusatz von Wasser auf 500 ccm gebracht. Hierauf gab man 10 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 12 gr Phenylhydrazin und 7,5 gr Eisessig in 100 ccm Wasser mittels einer Pipette hinzu und prüfte, ob ein Tropfen der trüben Flüssigkeit einen mit Anilinacetat befeuchteten Papierstreifen noch roth färbte. War dies der Fall, so wurde noch mehr Phenylhydrazinlösung zugesetzt. Die trübe Flüssigkeit wurde nun ½ Stunde lang unter zeitweiligem Umrühren bei Seite gestellt, was die Ausscheidung des Niederschlages sehr beförderte. Dieser wurde in Filtrationsröhrchen möglichst rasch abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Die Röhrchen wurden nun in einem Strom trockener Luft bei 60° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet und gewogen. Das Phenylhydrazon wurde sodann in heissem Alkohol gelöst und durch Wasser vollkommen aus den Röhrchen entfernt. Letztere wurden wieder getrocknet und gewogen. Die Differenz gab die Menge von Furfurolphenylhydrazon ($C_5 H_4 O N_2 HC_6 H_5$), welches dann unter Anbringung der von Tollens und Flint[1]) angegebenen Correction auf Furfurol resp. Xylose umgerechnet wurde.

Es wurden auf diese Weise gefunden:

in der Rinde:	16,07% Furfurol	= 31,04%	Xylose.
im Splinte:	29,56% „	= 58,08%	„
im Kernholz:	10,81% „	= 20,62%	„

Eine andere Menge des stärkefreien Holzes wurde mit 2% Kalilauge ½ Stunde lang ausgekocht und dann die Kalilauge abgegossen. Das rückständige Holz wurde, nachdem es mit Wasser gut ausgewaschen worden war, der Reihe

---

[1]) Landwirthsch. Versuchsst. 1893, XLII. 383. 396.

nach zunächst mit ½%, dann mit 5% und zuletzt mit 25% Schwefelsäure 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Die durch Auskochen mit Kalilauge erhaltenen Flüssigkeiten von Rinde, Splint und Kernholz schieden auf Zusatz von Salzsäure und etwas Alkohol einen amorphen, mehr oder weniger braun gefärbten, voluminösen Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Er war löslich in heissem Wasser und gab mit Jod keine Blaufärbung. Bei der Destillation mit Salzsäure lieferte er Furfurol, welches quantitativ bestimmt und auf Xylose berechnet wurde.

Der aus der Rinde erhaltene Niederschlag enthielt 13,87% Xylose. Der aus dem Splinte erhaltene Niederschlag enthielt 13,98% Xylose. Der aus dem Kernholz erhaltene Niederschlag enthielt 13,73% Xylose.

Aus der nahen Uebereinstimmung dieser Zahlen kann man schliessen, dass durch die Kalilauge ein einheitlicher Körper aus dem Holz ausgezogen wurde, der als Holzgummi darin enthalten war.

Die mit ½%, 5%, 25% Schwefelsäure erhaltenen Auszüge von Rinde, Splint und Kernholz wurden zur Entfernung der Schwefelsäure mit überschüssigem basischem Bleicarbonat versetzt. Man trennte die Flüssigkeit vom Niederschlag durch Filtration und fällte das Blei aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff. Dann wurde das Verhalten dieser Filtrate gegen Fehling'sche Lösung und salzsaures Phenylhydrazin, sowie ihr optisches Drehungsvermögen geprüft. Diese Reactionen waren für Rinde, Splint und Kernholz ganz gleich. Es wurden daher sämmtliche Filtrate vereinigt, auf ein kleines Volumen im Wasserbade eingeengt und hierauf nach dem Erkalten mit dem doppelten Volumen 96% Alkohols versetzt, wodurch ein später als Kohlenhydrat charakterisirter Körper ausfiel. Da jedoch dieser beim Verbrennen auf Platin etwas Asche hinterliess, die wahrscheinlich von den bei der Darstellung angewandten, anorganischen Salzen herstammte, so wurde derselbe in wenig Wasser gelöst und mit dem doppelten Volumen 96% Alkohols,

welchem etwas Salzsäure zugefügt war, versetzt. Durch öftere Wiederholung dieser Operation wurde ein völlig reines Präparat erhalten, welches nach dem vollständigen Austrocknen über Schwefelsäure sich leicht zu gelblichweissem amorphen Pulver zerreiben liess. Es löste sich sehr leicht in Wasser, sehr schwer dagegen in Alkohol. Beim Verbrennen auf Platinblech bläht sich dasselbe stark auf und verbrennt unter Verbreitung eines an Caramel erinnernden Geruches ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Die 1% wässerige Lösung ist rechtsdrehend, reducirt in der Siedehitze Fehling'sche Lösung, ebenso alkalische Wismuthlösung und giebt mit Kaliumhydroxyd in 5% wässeriger Lösung in der Siedehitze eine tiefrothbraune Färbung. Gegen ammoniakalische Silbernitratlösung, alkalische Quecksilberjodidlösung, ebenso gegen Barfoed's Reagens und α Naphtol bei Gegenwart von Schwefelsäure verhielt es sich negativ. Die wässerige Lösung war mit Hefe unvergährbar. Dagegen bildete sich daraus bei der Destillation mit verdünnter Salzsäure reichlich Furfurol.

Die Analyse, welche mit der bei 100° völlig ausgetrockneten Substanz ausgeführt wurde, ergab, dass der Körper Xylose war.

1) 0,1860 gr angew. Subst. gaben 0,2698 CO_2 und 0,1138 H_2O = 39,57% C und 6,77% H.
2) 0,1682 gr angew. Subst. gaben 0,2452 CO_2 und 0,1044 H_2O = 39,77% C und 6,89% H.

Berechnet für Xylose:	Gefunden:	
($C_5H_{10}O_5$)	I.	II.
Procente C. 40,00	39,57	39,77
„ H. 6,67	6,77	6,89
„ O. 53,33	53,66	53,34

Es wurde schliesslich noch das Osazon dargestellt und dieses zeigte den für Xylosazon von Tollens bestimmten Schmelzpunkt: 160°.

Aus dem oben Seite 28 erhaltenen alkoholischen Filtrate wurde gleichfalls Xylose rein erhalten durch Vertreiben des Alkohols und Entfärben der zurückgebliebenen Flüssigkeit mit Thierkohle.

Die nach der Behandlung mit Schwefelsäure verbleibenden Rückstände von Rinde, Splint und Kernholz wurden solange mit Wasser ausgewaschen, bis sie keine sauere Reaction mehr zeigten und nachdem sie vollständig bei 100° getrocknet waren, analysirt:

0,2068 gr Rinde gaben 0,4386 gr CO_2 und 0,1350 gr H_2O = 57,83% C und 7,25% H.

0,2114 gr Splint gaben 0,3984 gr CO_2 und 0,1160 gr H_2O = 51,42% C und 6,10% H.

0,2050 gr Kernholz gaben 0,3742 gr CO_2 und 0,1184 gr H_2O = 52,88% C und 6,39% H.

Berechnet für Cellulose:		Gefunden:		
	$(C_6 H_{10} O_5)$	Rinde:	Splint:	Kernholz:
Procente	C. 44,44	57,83	51,42	52,88
„	H. 6,17	7,25	6,10	6,39
„	O. 49,39	34,92	42,48	40,73

Die Holzrückstände bestehen also noch nicht aus reiner Cellulose.

Die Untersuchung über den Holzkörper ergab demnach folgendes:

1) Dextrose (d-Glykose) fand sich nur noch in geringer Menge in Rinde, Splint und Kernholz.

2) Stärke konnte nur im Splinte und im Kern, aber nicht in der Rinde nachgewiesen werden.

3) 2% Kalilauge entzog dem Holzkörper nur einen Theil des Holzgummis. Der aus dem Auszug durch Alkohol gefällte Körper enthielt bei Rinde, Splint und Kern dieselbe Xylosemenge (13,87%); woraus man schliessen kann, dass die Kalilauge aus allen denselben Stoff aufgenommen hat.

4) Schwefelsäure wachsender Concentration (½, 5, 25%) führte in der Kochhitze das Holzgummi entsprechend ihrer Stärke in Xylose über. Die von E. Schulze[1]) bei dieser Behandlung des Holzkörpers gefundene Glykose konnte nicht nachgewiesen werden

[1]) Zeitschr. für physiol. Chemie 1892, XVI, S. 387.

5) Durch Destillation mit Salzsäure wurden
in der Rinde: 31,04% Xylose resp. Xylan: 27,32%
($C_5H_{10}O_5 - H_2O = C_5H_8O_4$)
in dem Splinte: 58,08% Xylose resp. Xylan: 51,11%
in dem Kern: 20,62% Xylose resp. Xylan: 18,15%
gefunden.

6) Schwefelsäure bis zu einer Concentration von 25% vermag nur die Pentosane zu hydrolisiren.

V. Asche des Holzkörpers.

Es wurde der Aschengehalt von Rinde, Splint und Kernholz in den verschiedenen Entwickelungsstadien bestimmt und weiterhin in den einzelnen Aschen die vorhandene Phosphorsäure ermittelt. Die folgende Tabelle stellt die Aschenmengen in Procenten dar. Die Zahlen I, II, III, IV, V und die Buchstaben a bis f haben die Seite 6 angegebene Bedeutung. Die Veraschung von ca. 5 Gramm fein geraspelten, lufttrockenen Holzes wurde in Platinschalen bei nicht zu hoher Temperatur nach R. Bunsen's Angaben ausgeführt.

	Rinde:	Splint:	Kernholz:
I. a.	3,15	0,39	0,13
b.	2,22	0,41	0,24
c.	2,21	0,43	0,27
d.	1,79	0,54	0,34
e.		0,57	
f.		0,56	
II. a.	4,19	0,39	0,18
b.	2,69	0,40	0,19
c.	2,28	0,44	0,20
d.	2,10	0,48	0,22
e.		0,55	0,22
f.		0,57	
III. a.	3,42	0,76	0,26
d.	2,50	0,56	0,25
f.		0,55	
IV. a.	4,62	0,51	0,18
d.	3,22	0,58	0,19
f.		1,23	

	Rinde:	Splint:	Kernholz:
V. a.	4,12	0,45	0,14
d.	3,14	0,53	0,19
f.		0,79	

Aus dieser Tabelle ergibt sich für die einzelnen

Rinden ein Aschengehalt von 2 bis 5%
Splinte „ „ „ 0,4 „ 1%
Kernhölzer „ „ „ 0,15 „ 0,3%.

In der Rinde nimmt der Aschengehalt von der Wurzel zum Gipfel hin ab, im Splint und Kernholz dagegen zu; mit Ausnahme von III, wo Splint und Kernholz sich wie die Rinde verhalten.

Zur Ermittelung des Phosphorsäuregehaltes dieser Aschen wurde eine gewogene Aschenmenge in 4% Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand in Wasser zu einem bestimmten Volumen gelöst. In dieser Lösung wurde die Phosphorsäure mit $^1/_{10}$ Normal-Uranylacetatlösung unter Anwendung von Ferrocyankalium als Indicator titrirt.

Die folgende Tabelle, in der die Zahlen I bis V und die Buchstaben a bis f dieselbe Bedeutung wie in der vorhergehenden haben, enthält die in der Asche vorhandenen Procente P_2O_5.

	Rinde:	Splint:	Kernholz:
I. a.	2,49	27,45	33,95
b.	2,87	25,88	31,33
c.	3,29	16,47	30,14
d.	4,06	16,13	13,73
e.		20,08	
f.		27,23	
II. a.	1,95	24,65	34,66
b.	2,42	22,18	33,82
c.	3,09	19,80	20,80
d.	3,53	16,04	18,18
e.		17,12	35,55
f.		25,80	
III. a.	1,70	15,80	19,26
d.	3,18	15,09	18,99
f.		17,33	

	Rinde:	Splint:	Kernholz:
IV. a.	1,57	25,68	30,14
d.	2,38	19,53	30,14
f.		21,35	
V. a.	1,54	23,43	35,61
d.	1,80	17,47	28,44
f.		24,46	

Man sieht aus der Tabelle, dass der Phosphorsäuregehalt in den einzelnen Rinden 1,5 bis 4%, Splinten 15% bis 27%, Kernhölzer 15% bis 30% beträgt. In der Rinde nimmt die Phosphorsäure, im Gegensatz zur Asche, von der Wurzel zum Gipfel hin zu, im Splint und Kernholz dagegen ab. Im Splinte der jüngsten Triebe ist jedoch wieder eine Phosphorsäurezunahme festgestellt worden.

Chlor konnte in keiner Asche gefunden werden.

Zusammenstellung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind kurz zusammengefasst folgende:

1) Splint und Kernholz führen denselben Gerbstoff, dessen Zusammensetzung ziemlich gut der von Böttinger aufgestellten Formel: $C_{15}H_{16}O_{11}$ entspricht. Von diesem Gerbstoff ist der der Rinde verschieden; er scheint etwas zersetzt zu sein und Phlobaphen einzuschliessen. Beide Gerbstoffe stimmen darin überein, dass sie sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Phlobaphene, Gallussäure und d-Glykose spalten. Sie sind also als Glykoside anzusehen.

Dem Phlobaphen, welches 12 Acetylgruppen aufzunehmen vermag, kommt eine der Formel $C_{33}H_{34}O_{13}$ entsprechende Zusammensetzung zu. Weiter wurde Gallussäure in freiem Zustande in Rinde, Splint und Kern jeden Alters nachgewiesen.

2) Rinde, Splint und Kernholz enthalten dasselbe Fett, welches aus den Glycerinestern der Palmitinsäure, Stearinsäure, Cerotinsäure und Oelsäure besteht.

Ausserdem wurde Cholesterin nachgewiesen, dagegen keine höheren, einwerthigen Alkohole, also auch kein Wachs.

3) In Rinde, Splint und Kern wurden Oxalsäure, Aepfelsäure und Weinsäure gefunden.

4) Von den Gliedern der Kohlenhydrate wurden folgende nachgewiesen:

a) d-Glykose, frei in der Rinde, dem Splint und dem Kernholz.

b) Rohrzucker, gleichfalls frei in allen Holztheilen.

c) Stärke, im Splint und Kernholz, nicht in der Rinde.

d) Pentosane (Holzgummiarten), in Rinde, Splint und Kern in wechselnder Menge.

Durch 2% Kalilauge wurden Pentosane ausgezogen; durch Kochen mit ½, 5, 25% Schwefelsäure wurden die Pentosane mehr oder weniger in Xylose gespalten. Die Cellulose wurde durch Schwefelsäure dieser Concentration nicht hydrolysirt.

5) Der Aschengehalt nahm in der Rinde von der Wurzel zum Gipfel hin ab, im Splint und Kernholz dagegen zu; nur bei einer im Juni nach vollständiger Entwickelung der Triebe gefällten Eiche nahm der Aschengehalt auch im Splinte und Kernholz ab.

Die Phosphorsäure nimmt in der Rinde im Gegensatz zur Asche von der Wurzel zum Gipfel hin zu, im Splint und Kernholz dagegen ab. Im Splinte der jüngsten Triebe wurde jedoch wieder eine Phosphorsäure-Zunahme festgestellt.

Chlor konnte in keiner Asche nachgewiesen werden.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath, Professor Dr. A. Hilger, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, für das rege Interesse, welches er derselben entgegenbrachte, wie auch Herrn Professor Dr. R. Hartig, welcher durch die gütige Ueberlassung des betreffenden Holzmateriales die Arbeit in freundlichster Weise unterstützte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.